X射线的基本性质与量子描述

X射线作为电磁波谱的一部分，其行为由量子力学描述，表现出波粒二象性

粒子性：

X射线由一系列离散的能量包——光子组成，根据普朗克-爱因斯坦关系，单个光子的能量E与其频率 ν 成正比：

$$E = h\nu$$

其中，h为普朗克常数（$\approx 6.626\times10^{-34}$ J·s）。

波动性：

X射线作为电磁波，其频率 ν 和波长 λ 在真空中的传播满足关系：

$$c = \lambda\nu$$

其中，c为真空光速（$\approx 3.0\times10^{8}$ m/s）。

推导 X射线能量与波长的关系

将波动性的关系式改写为 $\nu = \frac{c}{\lambda}$，并代入粒子性关系式，可得：X射线的能量与波长成反比：

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

这个基本关系式是连接X射线谱（波长或能量分布）和其物理效应的核心。波长越短的X射线，其光子能量越高

特点 X射线能够运用于晶体结构判检的原因

波长短 X射线典型波长范围在0.01到10纳米，与晶体中原子的间距（约0.1-0.3nm，即1-3Å）处于同一数量级，这是X射线能够用于在晶体结构分析（XRD）的根本原因。

能量高 由于能量与波长成反比，X射线是高能光子流，足以穿透普通光无法穿透的物质，并能使原子内层电离。

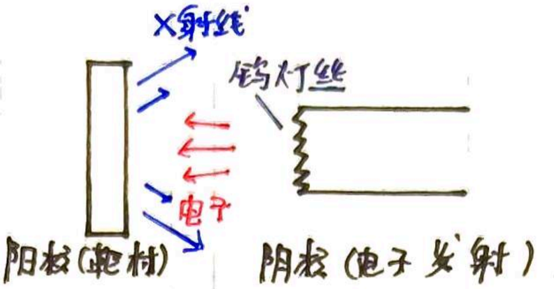
X射线的产生与谱线理论

现代X射线主要在库利奇管（Coolidge Tube）中产生。

在X射线管中，由阴极热发射的电子在管电压V的加速下，获得动能Ek，高速撞击阳极靶材：

$E_k = eV$

即：从阴极发射的电子到达阳极时的最大动能为Ek.



[X射线管的关键结构]

X射线管功率

管电流I是指单位时间内到达阳极的电子数量. X射线管的总输入电功率为：

$P = V \times I$ → 存在自由电子
→ 电子高速运动
→ 电子轰击到金属靶上（有阻碍）

值得注意的是，只有约1%的电能转化为X射线，其余99%都以热量的形式耗散在阳极靶上，因此阳极靶必须有良好的冷却系统.

X射线谱的构成

从X射线管发出的X射线谱由两部分叠加而成：连续谱和特征谱.

1. 连续X射线谱（韧致辐射，Bemsstrahlung）[要求：P8的图象分析，产生原因]

高速电子在靶材中穿行，当其靠近原子核时，会受到原子核库仑电场的强烈吸引而发生减速和偏转. 根据经典电动力学，加速（或减速）的带电粒子必然会辐射电磁波.

由于电子能量的损失量是随机和连续的，因此辐射出的X射线光子能量也覆盖一个连续的范围，形成了连续谱.

定律 杜安-亨特定律

连续谱存在一个最短波长极限λ_{min}，它对应于一个电子将其全部动能一次转化为一个X射线光子的情况，该光子具有最大能量E_{max}：

$$E_{max} = E_k = eV$$

将此最大能量代入能量-波长关系式：

$$E_{max} = \frac{hc}{\lambda_{min}}$$

联立以上两式，可证明最短波长λ_{min}仅由加速管电压决定：

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV}$$ 且 $\lambda_{I_{max}} = 1.5\lambda_{min}$ （I_{max}指X射线强度最大）

这个尖锐的短波边界是连续谱的标志特征. 也记作λ_{swl}. 其只与管电压V有关.

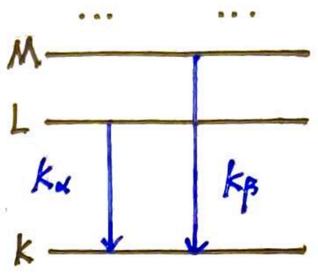
2. 特征X射线谱 [产生原因，图像形式,(特点)，种类]

回顾 原子的核外电子分布在不连续的、量子化的能级上.

如果入射电子的动能足够大，它不仅会减速，还可能将原子的一颗内层电子（如K层电子）完全击出原子，形成一个空位，原子处于高能的激发态．为了回到稳定状态，一个外层电子（如L层或M层电子）会跃迁来填充这个空位.

由于能量是量子化的，这个跃迁过程会释放出能量等于两个能级之差的X射线光子

$$E_{photon} = E_{outer\ shell} - E_{inner\ shell}$$



因为能级差是特定元素固有的，不连续的数值，所以发射出的X射线波长也是不连续的、特征的．这就形成了谱图上一系列尖锐的特征谱线，例如：

Kα线：由L层电子跃迁到K层产生

Kβ线：由M层电子跃迁到K层产生

} K系 同理：L系射线，M系射线

注：$K\alpha = \frac{2}{3}K\alpha_1 + \frac{1}{3}K\alpha_2$
因为α1的情况有2种，α2的情况只有1种.

定律 莫塞莱定律 ps补充：相对强度，绝对强度.

莫塞莱通过实验发现，元素的特征X射线频率ν的平方根与该元素的原子序数Z存在精确的线性关系：

$$\sqrt{\nu} = K(Z-\sigma)$$ （对比，$\frac{hc}{\lambda} = E_{photon}$ 更方便）

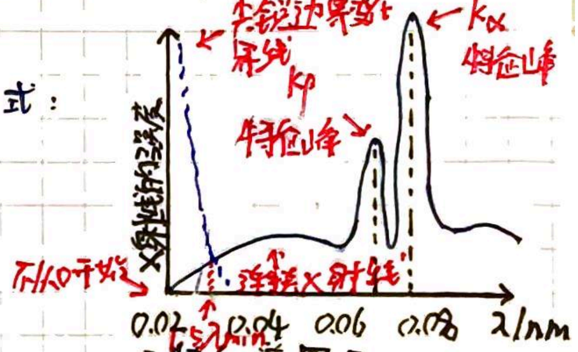
其中，K是比例常数，σ是屏蔽常数，它代表了原核电荷被其他内层电子部分屏蔽的效应.

对于K系射线，只有一个K层电子被击出，剩下一个K层电子会屏蔽部分核电荷，因此$\sigma \approx 1$.

将$\nu = c/\lambda$代入，可得用于实验验证的波长形式：

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K_2(Z-\sigma)$$

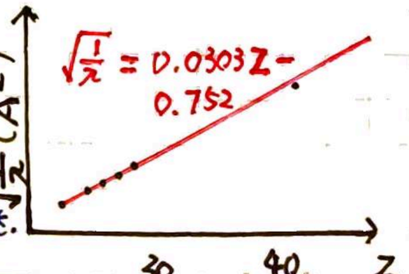
其中，K_2和σ都是常数．Z是原子序数.



[特征谱图]

元素		Kα1波长(λ, Å)	$\sqrt{1/\lambda}$ ($Å^{-1/2}$)
24	Cr	2.291	0.661
26	Fe	1.937	0.719
27	Co	1.790	0.748
28	Ni	1.659	0.776
29	Cu	1.542	0.805
42	Mo	0.711	1.186

如图所示，数据点清晰地分布在一条直线上，这有力证明了莫塞莱定律的正确性.



□ X射线与物质的相互作用

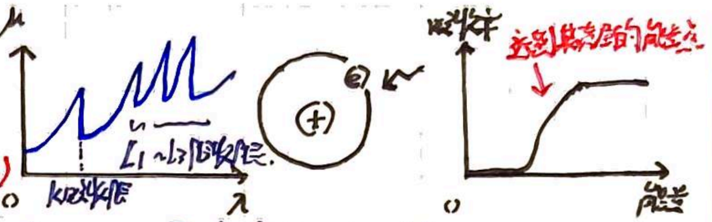
当一束X射线穿过物质时，光子会与物质中的原子发生多种相互作用。主要的三种基本过程是：光电吸收、相干散射和非相干散射。

1. 光电吸收（Photoelectric Absorption）与荧光

名词解释 入射X射线光子将其全部能量转移给原子中的一个束缚电子（通常是内层电子），使其克服结合能后脱离原子，成为一个光电子。入射光子则完全消失。

理论推导 能量守恒与吸收限

该过程遵循爱因斯坦光电效应方程：



$$E_{photon} = E_{binding} + E_{k(electron)}$$

其中，$E_{binding}$ 是电子的结合能，$E_{k(electron)}$ 是光电子的动能。

只有当入射光子能量 E_{photon} 大于或等于电子结合能 $E_{binding}$ 时，光电吸收才能发生。因此，物质的吸收系数 μ 在光子能量恰好等于某个壳层（如 K，L）电子结合能时会发生一个突变式的剧增。这个能量点称为：该壳层的吸收限。

理论推导 通过厚度为 t 后的X射线强度计算（比尔－朗伯定律）。

假设一束强度为 I 的X射线垂直穿过一厚度为 dx 的薄层材料。强度的衰减量 dI 与入射强度 I 以及薄层厚度 dx 成正比。

$$dI = -\mu I\,dx$$

其中，比例系数 μ 称为线性吸收系数，负号表示强度减弱，对上式进行分离变量：

$$\frac{dI}{I} = -\mu\,dx$$

其中，比例系数 μ 称为线性吸收系数，对上式从入射面（$x=0, I=I_0$）到出射面（$x=t$，$I=I$）进行积分：

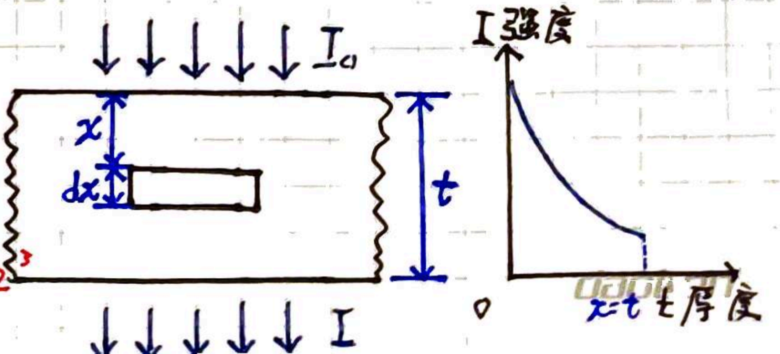
$$\int_{I_0}^{I}\frac{dI}{I} = \int_0^t -\mu\,dx \Longrightarrow \ln(I) - \ln(I_0) = -\mu(t-0)$$

$$\Longrightarrow \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\mu t$$

取指数，即得到比尔－朗伯定律：

$$I = I_0 e^{-\mu t}$$

其中，μ 为线吸收系数，且定义质量吸收系数 μ_m：



$\mu_m = \frac{\mu}{\rho}$ 且 $\mu_m \approx K_4 \lambda^3 Z^3$

其中 ρ 为物质的密度

理论推导　荧光激发条件（光电效应）

要激发某元素的特征荧光，激发源如X射线管提供的X射线光子能量 E incident 必须大于该元素的吸收限能量Eedge.

$$E_{incident} > E_{edge}$$

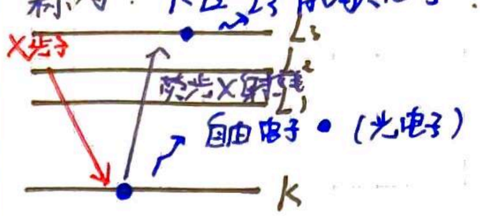
若使用X射线管激发，则管电压V须满足：

$$eV \geq E_{incident} \geq E_{edge}$$

因此产生荧光所需的最低管电压 Vmin 为：

$$V_{min} = \frac{E_{edge}}{e}$$

特别地，当荧光X射线使 L_3 上的电子激发，此时，这个电子会激发为自由电子称为：K L_2 L_3 俄歇电子.



运用

使用Mo靶X射线管激发Cu的荧光X射线辐射，所需施加的最低管电压是？激发出的荧光辐射波长为？

1. 最低管电压：

要激发Cu的K系荧光，入射X射线的能量必须大于Cu的K吸收边能量（$E_{K(Cu)} \approx 8.979$ keV）.因此，所需的最低管电压在数值上等于此能量值：

$$V_{min} = 8.979 \text{ kV}$$

2. 荧光波长：

一旦被激发，Cu原子会辐射出其自身的特征X射线，主要是 K_α 和 K_β 谱线，其波长分别为：

$$\lambda_{K\alpha_1} \approx 1.5406 \text{ Å}$$

$$\lambda_{K\beta_1} \approx 1.3922 \text{ Å}$$

为使Cu靶的 K_β 线透射系数是 K_α 线透射系数的1/6，求Ni滤波片的厚度.

根据透射系数公式：$T_{K\alpha} = e^{-\mu_{K\alpha} t}$，$T_{K\beta} = e^{-\mu_{K\beta} t}$

依题意，则有在有：$\dfrac{T_{K\beta}}{T_{K\alpha}} = \dfrac{e^{-\mu_{K\beta} t}}{e^{-\mu_{K\alpha} t}} = \dfrac{1}{6} \Longrightarrow e^{-(\mu_{K\beta} - \mu_{K\alpha}) t}$

两边取自然对数则：$-(\mu_{K\beta} - \mu_{K\alpha}) t = \ln\left(\frac{1}{6}\right) \Rightarrow (\mu_{K\beta} - \mu_{K\alpha}) t = \ln 6$

厚度公式则为 $t = \dfrac{\ln 6}{\mu_{K\beta} - \mu_{K\alpha}}$，代入Ni对Cu辐射的线性吸收系数 $t \approx 8.49\ \mu m$

2. 相干散射（瑞射 Rayleigh Scattering）*

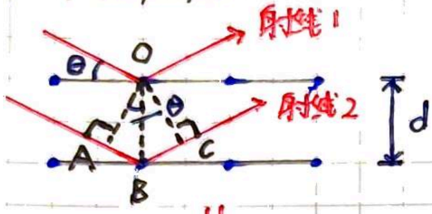
└基础（同时也是电子衍射的核心）

X射线光子与原子中束缚很紧的内层电子或整个原子发生相互作用。光子的能量不足以将电子电离，于是原子被暂时激发并作用为一个整体振荡，随即向各方向辐射出一个与入射光子能量相同、波长相同，但方向不同的X射线光子。

特征 散射波与入射波之间存在确定的相位关系

推导 布拉格定律（Bragg's Law）

考虑一束单色X射线（波长为λ）从掠射角θ入射到一系列间距为d的平行晶面上。



⇓

总光程差 $\Delta = 2d\sin\theta$

如图所示，射线1和射线2分别在顶层和次层晶面发生散射。为使两束散射波在出射方向发生相长干涉，它们的光程差Δ必须是波长λ的整数倍n：

光程差Δ由图中的几何关系确定：

$\Delta = AB + BC$

在直角三角形OAB中：

$$\sin\theta = \frac{AB}{OB} = \frac{AB}{d} \Rightarrow AB = d\sin\theta$$

在直角三角形OCB中：

$$\sin\theta = \frac{BC}{OB} = \frac{BC}{d} \Rightarrow BC = d\sin\theta$$

所以，总光程差为 $\Delta = n\lambda$，其中 $n = 1, 2, 3, \dots$，时才满足相长干涉条件。于是可得布拉格定律：

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

3. 非相干散射（康普顿散射 Compton Scattering）

└也称：量子散射

X射线光子与原子中束缚较松的外层电子或价电子发生非弹性碰撞。光子将一部分能量转给电子，使其反冲逸出。散射出光子能量减小、波长变长、方向改变。

特征 散射波与入射波之间没有确定的相位关系，因此无法产生干涉，是XRD图谱中背景噪声的主要来源。

推导 康普顿公式

该过程可视为光子和电子的粒子碰撞，遵循能量守恒和动量守恒，通过联立求解这两个守恒定律，可以推导出散射后波长的增量Δλ与散射角φ（散射光子与入射光子的夹角）之间的关系：

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c}(1 - \cos\phi)$$

其中，m_e是电子的静止质量，$\frac{h}{m_e c}$被称为康普顿波长，是一个常数，约等于0.0243 Å。

daolian

康普顿公式表明：

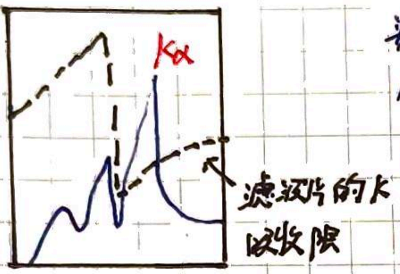
1. 波长增量只与散射角有关，与入射波长和散射物质无关。

2. 由于 $(1-\cos\phi)\geq 0$，所以 $\lambda' \geq \lambda$，散射光子的能量总是减小的。

影响 非相干散射是背景噪音的主要来源

X射线光子与原子中束缚较松的外层电子发生"台球式"碰撞，一部分能量转移给电子使其反冲，光子本身能量减少、波长变长，方向也会改变。散射波与入射波间没有固定的相位关系，形成衍射图谱的背景噪音。

□ 滤波片的原理和选择原则



滤波片的K吸收限应尽可能靠近Kα，仅可能完全吸收Kβ与连续X射线.

- $Z_{靶} < 40$ 时，$Z_{滤} = Z_{靶} - 1$
- $Z_{靶} \geq 40$ 时，$Z_{滤} = Z_{靶} - 2$

本章内容可以分为两大核心部分：衍射方向和衍射强度．衍射方向决定了衍射峰出现的位置；衍射强度决定了衍峰的高低．

原子散射因子：X射线与单个原子的相互作用

X射线的散射本质是波的干涉，其最基本的散射单元是原子中的电子．一个原子对X射线的散射能力，取决于其内部所有电子散射波的叠加．由于原子的尺寸与X射线波长在同一数量级，原子内不同位置的电子所散射的波会存在相差，从而发生干涉．

原子散射因子 f 被定义为：
一个原子在某个方向上散射的X射线波的振幅，与单个电子在该相同方向上散射的X射线波的振幅之比．

$$f = \frac{A_{原子}}{A_{电子}}$$

原子散射因子 f 定量地描述了一个独立原子的散射能力．

原子散射因子 f 随衍射角θ的变化趋势：
在衍射角为0（即入射方向）时，原子中所有电子的散射波同位相叠加，此时原子散射因子等于该原子的电子总数，即原子序数Z．随着衍射角2θ的增大，相位差导致干涉相消作用增强，因此 f 的数值会随2θ的增大而减小．

几何结构因子 F_{HKL}：X射线与晶胞的相互作用

晶体是由晶胞在三维空间中周期重复排列构成的．因此，理解了单个晶胞的散射规律，就能进而理解整个晶体的衍射行为．晶胞内部可能包含多个原子，这些原子位于不同的坐标位置，它们各自散射的波之间同样会因为光程差而产生相位差．

几何结构因子 F_{HKL}正是用于描述一个完整晶胞对（HKL）晶面衍射的综合散射能力．它是一个复数，其振幅代表了晶胞内所有原子散射波在该方向上叠加后的总振幅，其相位则代表了总散射波相对于晶胞原点处原子散射波的相位．

推导单胞中第j个原子（坐标为u_j，v_j，w_j）与原点处原子散射波的相位差ϕ_j：

$$\phi_j = 2\pi(Hu_j + Kv_j + Lw_j)$$

结构因子 F_{HKL}等于晶胞内所有原子散射波的矢量和．考晶胞内有 n个原子每个原子散射因子为 f_j，则：

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^{n} f_j e^{i\phi_j} = \sum_{j=1}^{n} f_j e^{2\pi i(Hu_j + Kv_j + Lw_j)}$$

根据欧拉公式 $e^{i\phi} = \cos\phi + i\sin\phi$，可将其展开为三角函数形式：

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^{n} f_j[\cos 2\pi(Hu_j + Kv_j + Lw_j) + i\sin 2\pi(Hu_j + Kv_j + Lw_j)]$$

在实验中我们测量的是衍射强度强度 I，它正比于结构因子振幅的平方

$$I_{HKL} \propto |F_{HKL}|^2 = F_{HKL} \cdot F^*_{HKL}$$

$$|F_{HKL}|^2 = \left[\sum_{j=1}^{n} f_j \cos 2\pi (Hu_j + Kv_j + Lw_j)\right]^2 + \left[\sum_{j=1}^{n} f_j \sin 2\pi (Hu_j + Kv_j + Lw_j)\right]^2$$

当特定晶体结构导致某些（HKL）晶面的 F_{HKL} 计算结果为零时，这些衍射就不会出现，这便是"系统性消光"现象。因此结构因子是决定衍射"有"或"无"以及其基础强弱的关键。

布拉格定律：X射线与晶体的相互作用

当X射线照射时，我们不仅要考虑晶胞内部的干涉（由结构因子描述），还要考虑由无数个晶胞构成的不同晶面（它们相距为 d_{HKL}）所反射的波间的干涉。只有当这些来自不同晶面的反射波也满足同位相叠加时，才能在宏观上观测到衍射信号。

布拉格定律正是描述这一宏观干涉加强条件的数学表达式。其指出，只有相邻晶面反射波的光程差是波长的整数倍时，才会发生干涉加强。

相邻晶面间的光程差 δ 为：

$$\delta = 2d_{HKL} \sin\theta$$

干涉加强的条件为：

$$\delta = n\lambda \text{（n为整数）}$$

联立以上两式，可以得到布拉格方程：

$$2d_{HKL} \sin\theta = n\lambda$$

这个公式是连接宏观可测的衍射角θ和微观晶体结构参数（晶面间距 d_{HKL}）的桥梁，是衍射峰位置计算的理论基础。

倒易空间与埃瓦尔德球

为了更普适、更直观地在三维空间中描述衍射条件，晶体学家引入了"倒易空间"这一数学空间工具。正空间中的晶格描述了原子的周期性位置，而倒易空间中的点阵则描述了晶面族的方位和间距。

正点阵基矢 $\vec{a}$，$\vec{b}$，$\vec{c}$ 与倒易点阵基矢 $\vec{a}^*$，$\vec{b}^*$，$\vec{c}^*$ 的关系定义如下：

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b}\times\vec{c}}{\vec{a}\cdot(\vec{b}\times\vec{c})};\quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c}\times\vec{a}}{\vec{a}\cdot(\vec{b}\times\vec{c})};\quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a}\times\vec{b}}{\vec{a}\cdot(\vec{b}\times\vec{c})}$$

其中，$V = \vec{a}\cdot(\vec{b}\times\vec{c})$ 是正点阵晶胞的体积。倒易空间中的矢量 g_{HKL} 其对应正空间中的（HKL）晶面族。其方向垂直于（HKL）晶面，大小为晶面间距的倒数：

$$\vec{g}_{HKL} = H\vec{a}^* + K\vec{b}^* + L\vec{c}^* \qquad |\vec{g}_{HKL}| = \frac{1}{d_{HKL}}$$

利用倒易空间，布拉格衍射条件可以用埃瓦尔德球来形象地表示。

当以入射X射线方向和元为半径作球，且球心位置恰当，使得倒点阵的原点落到球面上时，任何其他落在球面上的倒易点阵点(HKL)都满足衍射条件，这个球即艾德瓦尔球

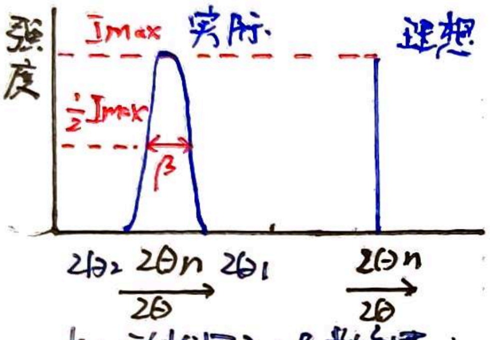
> 多重性因子 p

晶面个数对衍射强度影响因子，叫作多重性因子。布拉格条件下等同晶面都可以参与衍射，这些晶面间距相同、晶面上排布规律一致的晶面越多，衍射强度也越大。

> 洛伦兹因子 $\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}$

洛伦兹因子用于描述谱图中的峰形，因为实际晶体并不完全完整，且实际X光也不是绝对单色，入射角也不完全一致。这些偏离也是有强度的，只不过满足布拉格条件相长干涉而强度最大。

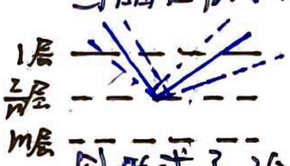
晶体中晶粒大小的影响



k：形状因子；β 半峰宽；

D：晶面法线方向晶粒大小。

当晶粒很小时，峰会变宽，对于m层晶粒。



第一层与第m层相差为λ

则中间一层与第一层为$\frac{\lambda}{2}$

此时会发生消光。

则形成了$2\theta_1$与$2\theta_2$，并还差到半晶层关系：

半峰宽与晶粒尺寸可以用谢乐公式来表示：

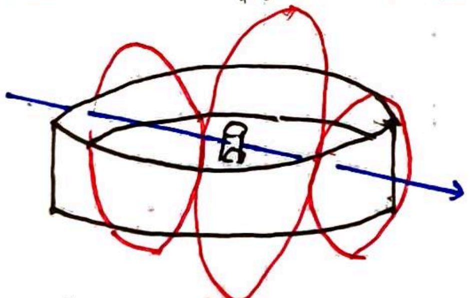
$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta_{hkl}}$$

考虑：单晶时$\beta \to +\infty$，非晶时$\beta \to 0$。

晶粒数目的影响

在晶粒分布完全随机的条件下，粉末多晶体的衍射强度与参加衍射晶粒数目成正比。这一数目又与衍射角有关。

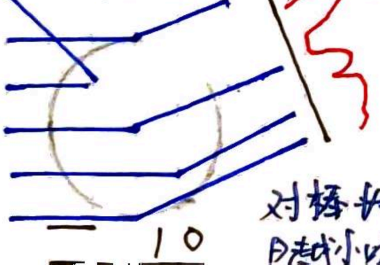
德拜谢乐法中衍射线位置的影响



圆锥面越大，单位弧长上的能量密度就越小。在$2\theta = 90°$附近能量密度越小。

> 吸收因子 $A(\theta)$

圆柱试样的吸收系数



对棒状试样，θ越小吸收越严

平板状试样的吸收系数

对于平板试样来说，X射线照射的角度越小，照射面积越大，深度就越小。相对X射线照射角度越大，照射面积越小，深度就越深。

物几

温度因子 e^{-M}

实际上原子是以平衡位置为中心进行热振动的，温度升高会引起晶胞膨胀。从而使得背底增强。热振动不会改变布拉格角，也不会使衍射线变宽。

绝对衍射积分强度：综合影响因素的结果

因此，一个衍射峰的最终积分强度 I_{HKL} 是由多个物理因素共同决定的，而不仅仅是结构因子。其积分强度公式综合了所有影响因素：

$$I_{HKL} = I_0\left(\frac{e^4}{m^2c^4}\right)\frac{\lambda^3 V}{32\pi R V_c^2}\cdot P\cdot |F_{HKL}|^2\cdot A(\theta)\cdot e^{-2M}\cdot\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}\right)$$

在实际运用中，通常计算的是相对强度。

原子散射因子	f	单个原子对X射线的散射能力。原子序数Z越大，散射能力越强。随衍射角θ增大而减小。它是结构因子的基础。
几何结构因子	$\lvert F_{HKL}\rvert^2$	系统性消光和衍射的基础强度，一个晶胞内所有原子散射波的干涉叠加的结果。
多重性因子	P	在粉末衍射中，方向不同但晶面间距相同的等同晶面族的数量。等同晶面越多，参与衍射的晶粒越多，强度越高
洛伦兹-偏振因子	$\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}$	综合了衍射几何效应和X射线偏振效应的修正因子。通常导致高角度的衍射强度降低。
吸收因子	$A(\theta)$	X射线穿过样本时被吸收导致强度衰减，吸收越严重，强度越低。与样品成分、形状和衍射角有关。
温度因子	e^{-2M}	原子因热运动偏离其理想晶格位置，导致相干散射减弱。温度越高，或衍射角越大，强度削弱越严重。

德拜照相法

工作原理：利用单色X光源照射样品，形成一系列的衍射圆锥，被底片记录为弧线。

数据记录：感光胶片（底片）记录整个衍射花样。

数据形式：衍射弧线照片，需要后期手动测量弧线间距来计算d值。

精度准度：较低，受限于底片收缩、手动测量误差、相机半径不准等因素

强度测量：不准确，只能通过弧线的黑度进行粗略的半定量估计。

效　　率：效率低，需要长时间曝光，且要不断旋转以防底片过热，且后续处理繁琐。

样品形态：细棒状或填充于毛细管中的粉末

主要优点：结构简单，可一次取得所有信息。

主要缺点：耗时长，精度低，无法精确测量强度，数据处理困难。

衍射仪法

工作原理：布拉格-布伦塔诺聚焦几何，通过θ/2θ联动扫描，用计数器逐点记录衍射强度。

数据记录：计数器，记录衍射光子在2θ变化过程中的个数(频数)变化。

数据形式：衍射光子数（相对强度）与对应衍射角2θ的谱图，可以直观获取峰强与峰位。

精度准度：较高，依赖测角仪和光子计数器。

强度测量：较准确，可直接获得相对强度数据。

效　　率：扫描速度快。

样品形态：平板状的粉末或块状样品。

主要优点：方便，快捷，精确，自动化，可进行定量分析。

主要缺点：仪器相对复杂，成本高

物门

XRD衍射仪计数器的对比

> 正比计数器

工作原理：基于气体电离和"雪崩效应"，X光子使气体电离，产生可测量的电压脉冲.

能量分辨：较好（约30eV）.可以滤除部分荧光辐射.

计数效率：较高.

主要优点：①脉冲大小与入射X光子能量成正比，测量可靠；②计数迅速 背底低

主要缺点：对温度和工作电压的稳定性要求很高.

核心应用：曾是衍射仪的标准配置，现多被闪烁计数器所替代.

> 闪烁计数器

工作原理：X光子激发闪烁晶体（如NaCl）产生可见光，再由光电倍增管将光信号转换为电信号并放大

能量分辨：差（约500 eV）.基本不具备分辨不同能量X射线的能力.

计数效率：很高，对常用波长的X射线接近100%.

主要优点：①计数效率高；②性能稳定；③结构相对简单，经久耐用，且成本适中.

主要缺点：能量分辨率很差，无法有效过滤样品荧光干扰.

核心应用：常规粉末衍射仪中最常用的探测器.性价比高，适用于大多数常规定性和定量分析.

> 锂漂移硅探测器（补充）

工作原理：基于半导体，X光子在半导体中产生大量电子-空穴对，形成电流脉冲.

能量分辨：极佳（约3.8eV）是三者中最好的.能量分辨率最高.

计数效率：极高，接近100%

主要优点：①能量分辨率极高，可实现"电子单色化".有效去除荧光和Kβ辐射，无需物理滤光片；②效率高，无计数损失.

主要缺点：①价格昂贵；②为降低热噪声，通常要液氮冷却；③对污染敏感

物门

核心应用：能量色散型X射线衍射仪或需极高信噪比的研究.

XRD定性物相分析方法

手工检索方法

全部元素未知

利用XRD结果中的第一和第二强线作为检索引，查找，匹配d值。

部分元素已知

利XRD的三强线的同样方法，不过筛选已知元素的卡片进行匹配。

自动检索方法

与手工方法一致，且要注意的是晶面间距d是定性物相分析的主要依据，相对衍射强度I对试样物理状态和实验条件等很敏感，因此只能作为参考。

物相定量分析基本原理 | 各种方法的适用条件

在多相混合物中，任一物相α的衍射强度I_α正比于其在样品中的含量C_α。然而，由于不同物相的吸收系数不同，会使整个样品的X射线吸收受影响，使得强度与含量的关系变得复杂。

对于多相化合物中的物相j，其某衍射峰的强度可以表示为：

$$I_j = \frac{K_j f_j}{\bar{\mu}}$$

其中K_j是与物相j的结构和实验条件相关的常数，f_j是物相j的体积分数，而$\bar{\mu}$是整个混合物的平均线吸收系数。问题在于$\bar{\mu}$本身就是所有物相含量和各自吸收系数的函数，这使得直接求解变得困难。

$$\bar{\mu} = \sum_{i=1}^{N} f_i \mu_i$$

解决这一问题的关键在于利用强度比来消除$\bar{\mu}$的影响。以两相混合物（即α相和β相）为例，分别写出强度表达式：

$$I_\alpha = \frac{K_\alpha f_\alpha}{\bar{\mu}} \quad \& \quad I_\beta = \frac{K_\beta f_\beta}{\bar{\mu}}$$

将两式相除，$\bar{\mu}$将被消去：

$$\frac{I_\alpha}{I_\beta} = \frac{K_\alpha f_\alpha}{K_\beta f_\beta}$$

整理后得到含量比与强度比的直接关系，这是所有基于比值法的定量分析（包括内标法、K值法）的出发点：

$$\frac{f_\alpha}{f_\beta} = \left(\frac{K_\beta}{K_\alpha}\right)\frac{I_\alpha}{I_\beta}$$

通过引入标准物质（内标法）或使用预先标定的常数K（K值法），就可以通过强度比来计算含量比，最终确定物相的含量！

物门

不同定量分析方法的对比

> 直接比较法

通过理论计算强度因子 C，直接建立衍射强度比与物相含量比的关系。

适用范围与要求：
适用于物相的晶体结构和所有物理参数已知的体系，如钢中的残余奥氏体定量分析。

优点：无需制备与掺入标准物质。

缺点：强度因子 C 的计算复杂，且依赖于许多难以精确取得的物理常数。

强度因子 $C_j = \frac{1}{V_0^2} |F_{HKL}|^2 P_{HKL} \frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta} \cdot e^{-2M}$

> 内标法（普通内标法）

在未知样品中掺入已知量（W_s）的标准物质（内标物），通过绘制标准曲线（$\frac{I_j}{I_s} - W_j$ 曲线）进行定量分析

适用范围与要求：
适用性强，适合于粉末样品，且内标物不与 K值法中适用内标重叠的样品
要求内标物衍射峰强且不与待测样重叠。

优点：①能有效校正吸收效应和仪器波动；②准确度高。

缺点：①需要配置一系列标准样品来绘制标准曲线，工作量大；
②寻找合适的内标物可能较困难。

第 j 相含量：$W_j = R \frac{I_j}{I_s}$ （I_s 为标定物，W_j 由常数 R 与 I_j/I_s 取得）

> K值内标法（RIR法）

内标法的简化与标准化，使用一个预先标定的参比强度值K（RIR），直接通过强度比和K值计算含量，无需制作标准曲线（定标曲线）。

适用范围与要求：
应用范围最广并有国标参考，标定物一般选择刚玉（Al_2O_3），要确保K值已记录或能够计算出K值。

优点：无需制作标准定标曲线，有K值数据可供参考，无需大量重复试验

缺点：对K值的准确性有极高要求，且内标物的混合均匀性要求高。

> 增量内标法（加标法）

在待测样品中加入已知量的待测物相本身，通过测量强度增加量来外推原始含量.

适用范围与要求
适用于待测物相含量较低，或找不到合适内标物的情况.

优点：①提高了低含量组分的灵敏度；②无需其他内标物，避免了峰位重叠的问题.

缺点：①破坏了原始样品；②需要进行多次测量和线性外推.

> 外标法

将待测试样的衍射强度与在相同条件下单独测量的纯物质（外标物）的强度进行比较.

适用范围与要求
适用于块状样品或薄膜等不便掺入内标物的体系. 要求实验条件严格一致.

优点：①对样品无污染，无破坏；②操作简单.

缺点：①对仪器的稳定性和样品定位的重复性要求极高；②无法校正基体吸收效应的差异，误差较大.

理论基础：从光波到电子波

光学显微镜的限制

分辨率的极限由阿贝衍射极限决定，在可见光波长范围内，分辨率Δr_0约为200 nm.

$$\Delta r_0 \approx \frac{0.61\lambda}{n\sin\alpha}$$

电子波的德布罗意关系

德布罗意提出一切运动的微观粒子都具有波粒二象性，其波长λ与动量mv成反比．电子波长比可见光波长短10^5倍以上，是实现高分辨率的基础.

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

电子波长与加速电压的关系.（经典的质量不变）

电子在加速电压U下获得的动能等于电势能.

$$eU = \frac{1}{2}mv^2, \quad v = \sqrt{\frac{2eU}{m}} \quad \Rightarrow \text{即：} \lambda = \frac{h}{\sqrt{2emU}}$$

电子波长与加速电压的关系.（高速相对论校正）

当加速电压很高（若加速电压达到几十到几百kV）时，电子速度接近光速其质量变化不可忽略，需要进行相对论校正.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2eUm_0\left(1+\frac{eU}{2m_0c^2}\right)}}$$

电子光学与电磁透镜

电磁透镜的聚焦原理

电磁透镜利用旋转对称的非均匀磁场对电子束施加洛伦兹力，使电子沿着圆锥螺旋线运动并会聚，起到凸透镜的作用.

物几

电磁透镜的焦距可变性

电磁透镜的 f 总是正的，即只有会聚作用，并可通过改变励磁电流（IN）来调节。这是它区别于固定焦距的光学玻璃的关键特点。

$$f \approx k\frac{U}{(IN)^2}$$

静电透镜的缺点（与电磁透镜比较的原理差异）

	静电透镜	电磁透镜
作用力	库仑力（电场力）	洛伦兹力（磁场力）
能量变化	电子能量会改变	电子能量保持不变
聚焦能力	较弱，分辨率低	较强，分辨率较高
像差控制	球差、色差较大且较难校正	可通过消像散器等降低像差
应用场景	低分辨率成像（如：示波管，早期电镜）	高分辨率成像，已经成为现代电镜的主流方案

且静电透镜：①像差（如球差、色差）较大；
②高电压下绝缘要求严苛；
③分辨率通常低于电磁透镜。

显微镜性能限制与像差

衍射效应限制的分辨率

衍射效应造成点光源成像为艾里斑，衍射极限的分辨率 Δr_{0} 与孔径角 α 成反比。

$$\Delta r_{0} = \frac{0.61\lambda}{n\sin\alpha}$$

球差的定义和修正

球差 C_s 是由于透镜边缘区域对电子的会聚能力强于中心区域导致不同心的聚焦。其影响与孔径角的三次方成正比。

$$\Delta r_s = \frac{1}{4}C_s\alpha^3$$

减少 C_s 是提高分辨率的关键，需采用球差校正器（多极磁场）来实现。

色差的定义和修正

色差 C_c 是由于电子束能量不均匀（$\Delta E \neq 0$，即波长不单一）导致的焦距变化。

$$\Delta r_c = C_c\alpha\left|\frac{\Delta E}{E}\right|$$

减小色差需提高加速电压的稳定性和减小非弹性散射（提高真空度）。

像散的定义与修正

像散 C_A 是由于透镜磁场非旋转对称导致不同方向的聚焦能力不同.

$$\Delta r_A = \Delta f_A \alpha$$

通常使用电磁消像散器（可调附加磁场）进行校正.

最佳分辨率与最佳孔径角

电磁透镜的总分辨率受衍射效应（正比于 $\frac{1}{\alpha}$）和球差（正比于 α^3）共同限制. 理论上，当两者数相当时达到最佳分辨率.

$$\alpha_0 \approx 1.25 \left(\frac{\lambda}{C_s}\right)^{\frac{1}{4}}$$

$$\Delta r_0 \approx A\lambda^{\frac{3}{4}} C_s^{\frac{1}{4}}$$

景深和焦长

景深（D_f）试样在物平面上可容忍的轴向偏差，由于EM采用小孔径角的成像，景深非常大，利于观察厚样品和聚焦.

$$D_f \approx \frac{2\Delta r_0}{\alpha}$$

焦长（D_L）像平面可容忍的轴向偏差，由于放大倍数M很高，焦长也会很长，利用图像的记录. 这容许电子显微镜在可成像焦长区内安装不同的传感器.

$$D_L \approx \frac{2\Delta r_0 M^2}{\alpha}$$

透射电子显微镜（TEM）的结构与功能

样品台：样品平移与倾斜装置

对于透射电子显微镜，样品台处于极靴腔室之中，允许样品在腔室中转动以及平移.

样品台具备良好的热、电接触，减小因电子照射引起的热或电荷堆积而产生的样品损伤或图像漂移.

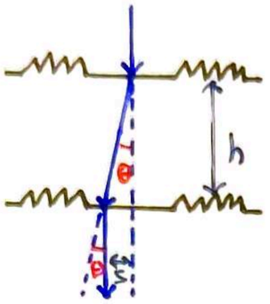
极靴内存在强磁场，对于有磁性的样品必须固定在样品台上，以避免样品吸附到极靴上，损坏设备.

电磁偏转器：电子束倾斜与平移装置

电磁偏转器，利用电磁偏转器可以使入射电子束平移和倾斜.

物门

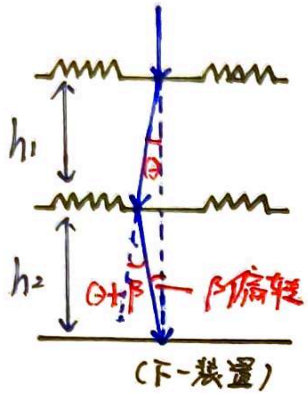
电子束偏斜与平移装由两组线圈组成，这两组偏转线圈分别称为上线圈、下线圈，且上、下线圈是联动的。



在平移模式下，上线圈使入射电子束偏转θ角度，发生偏转，到下线圈后向反方向偏转θ角度，从而在保证平移的同时，不改变电子束的角度。

由几何关系：$S = h\tan\theta$

当h出厂固定后，改变θ即可控制平移量S大小。

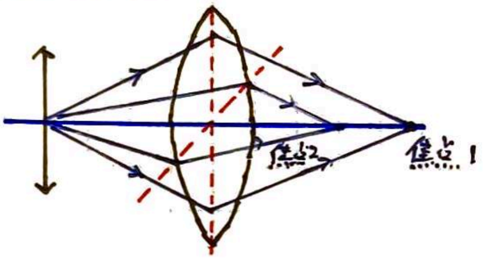


在偏移模式下，上线圈使入射电子束偏转θ角度，发生偏转后，到下线圈向反向偏转θ+β角度，从而保证到目标装置后，保证入射电子方向偏转β角度且平行方向位置保持相同。

由几何关系：$h_1\tan\theta = h_2\tan\beta$

$$\beta = \arctan\left(\frac{h_1\tan\theta}{h_2}\right)$$

消像散器



用电磁校向的吸引和排斥，使不均匀的椭圆形磁场恢复为圆形磁场，从而：

校正水平和垂直方向的焦点重合，从而消除像散。

光阑

聚光镜光阑

核心作用：限制照明孔径角

对功能的影响：一般分析时光阑的孔径较大，可以广泛观察样品表面的迅息；
微束分析时光阑的孔径很小，是小孔径光阑。

物镜光阑（衬度光阑）

核心作用：位于物镜背焦面。

对功能的影响：选择透射束/衍射束，控制衬度类型（明场/暗场）。

球差校正器

核心作用：校正电磁透镜的中心区域与边缘区域折射不均匀，使电子会聚到同一个焦点。

物门

中间镜（扫描式切换的核心组件）

透射电子显微镜的核心特点是能实现成像模式和衍射模式的快速切换，实现这一功能的关键，即中间镜.

成像模式：将中间镜的物平面移至物镜的像平面重合，在荧光屏上得到放大图像.

衍射模式：将中间镜的物平面移至物镜的背焦面重合，在荧光屏上得到衍射花样.

透射电子显微镜的制样

透射电子显微镜的样品要求

对电子束透明（≤ 200 nm）、制备过程不改变微观结构、具有导电性、强度足够.

金属样品的减薄要求与方法

衍射衬度要求厚度 < 200 nm；高分辨像要求厚度 < 20 nm.

金　　属：使用电解双喷进行终减薄（快、无损伤，但样品需导电）.

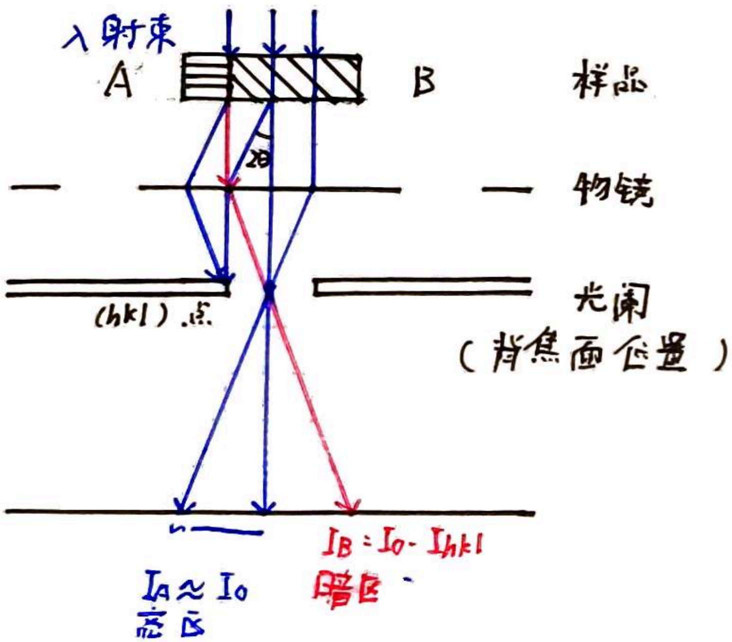
非导电/截面：使用离子减薄（可用于不导电材料，但可能引入损伤层或造成表面成分择优溅射.

电解双喷减薄：通过电化学腐蚀在3mm圆片中心形成小孔，孔边缘形成电子透明区，适用于导电金属材料.

离子　减薄：利用Ar离子轰击减薄，适用于不导电（如陶瓷）和复合材料，常用于截面样品制备.

透射电子显微镜的薄晶体衍射衬度成像原理

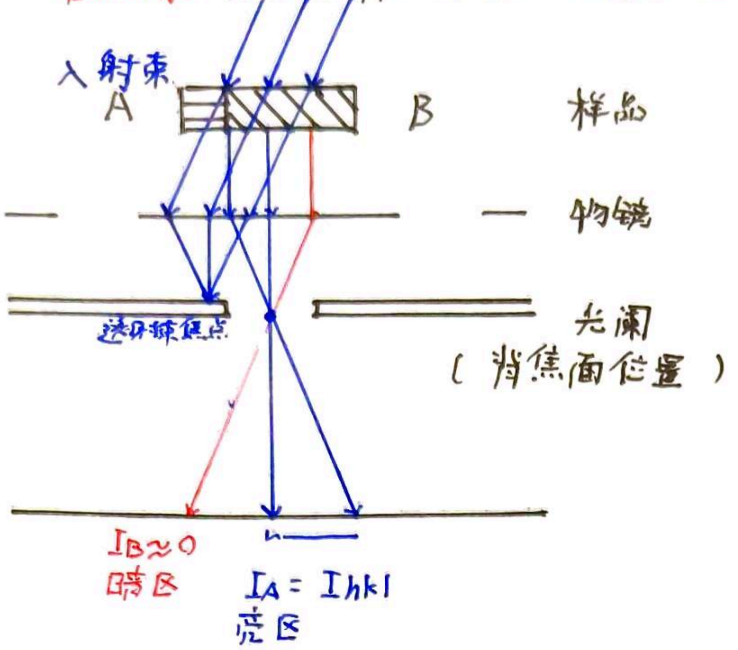
明场像：在物镜背焦面插入物镜光阑，只允许透射束（000）通过.



只让透射束（000）通过光阑形成图像，满足该衍射图像条件区域较暗.

明场像中，满足衍射条件的区域会比较暗，衍射束夺走了原来用于形成明场像的电子.

暗场像：在物镜背焦面插入光阑，只允许某一衍射束（hkl）通过。



只让某一衍射束（hkl）通过光阑形成的图像，满足该衍射的条件区域较亮。

暗场像中，满足衍射条件的区域会比较亮，因为满足布拉格衍射条件的衍射线会变强，从而更亮。

中心暗场像
倾斜入射电子束，使某一衍射束平行于光轴进入物镜光阑而形成暗场像，成像衬度原理与关系和普通暗场像一致。
暗场像由于要移动光阑，所以难以形成稳定一致的重复性，用偏器可形成稳定的入射电子束。

□ 透射电子显微镜暗场像的位错线观察

位错线在暗场像中以图像衬度的形式呈现，由衍射的公式，当位错的衬度不可见时，衍射矢量 $\vec{g}$ 与伯氏矢量 $\vec{b}$ 位错的点积为零，位错线衬度消失。

在暗场像中位错线呈亮线，在明场像中位错线呈暗线。

确定位错线伯氏矢量的方法：

① 在明场像中确定要计算伯氏矢量 $\vec{b}$ 的位错线；（可同时拍摄衍射花样

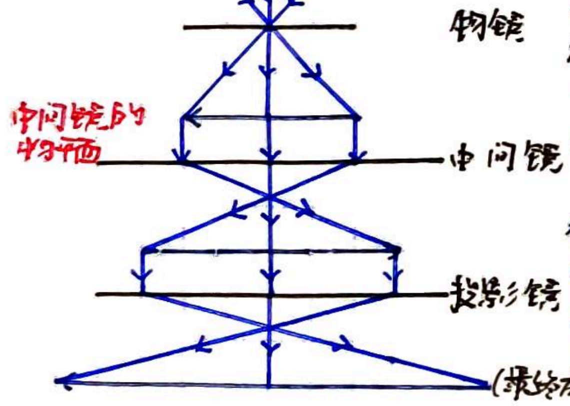
② 倾转试样，直到找到使要分析的位错线消失的位置，拍摄衍射花样，确定当前的衍射矢量 $\vec{g}_1$；

③ 反向倾转试样，直到找到另一个使位错线消失位置，拍摄衍射花样，确定当前的衍射矢量 $\vec{g}_2$；

④ 利用叉乘公式得出位错的伯氏矢量 $\vec{b} = \vec{g}_1 \times \vec{g}_2 = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ i_1 & j_1 & k_1 \\ i_2 & j_2 & k_2 \end{vmatrix}$.

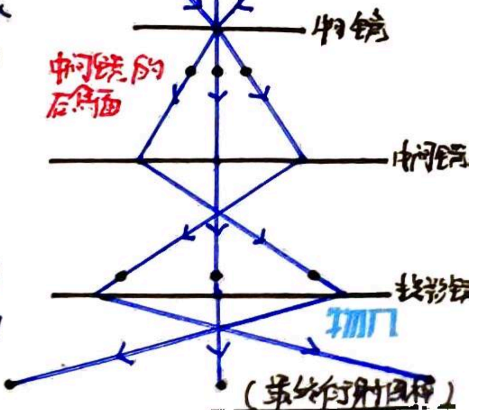
□ 透射电子显微镜的成像模式与投影模式

成像模式



成像：试样在物镜投影模式相平面上，物镜的像是中间镜的相物平面，中间镜的像平面是投影镜的物平面。

衍射：只需要切换中间镜的模式，使得物镜的像为中间镜的背焦面。



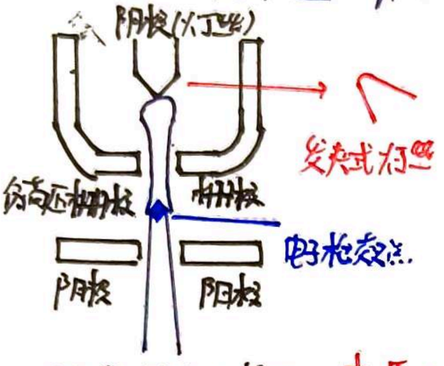
扫描电子显微镜（SEM）的结构与功能

扫描电子显微镜（SEM）不使用透镜放大成像，而是利用聚焦电子束在样品表面逐点扫描，采集激发的信号调制图像亮度。其景深大，且有立体感。

电子枪 / 场发射器（电子束发射器）

提供电子源。电子束发射器所发射的电子束直径会直接影响扫描电子显微镜的分辨率。

电子枪：电子枪常用钨灯丝，其优点在于成本低，但缺点是亮度低、寿命短，且工作时要求灯丝周围高真空。



灯丝发射出来的自由电子与加热电流在一定范围内相关。但在超过这个极限后，继续加热灯丝不会增大发射电子量，反而会加速灯丝的老化。

上述的极限点称为灯丝饱和点，正常使用时，应该设置加热电流到接近极限但达到极限还欠一些的一电流大小，即欠饱和点。

[灯丝型电子枪] 本质：加热辅以栅极引导的钨灯丝尖端电子释放。

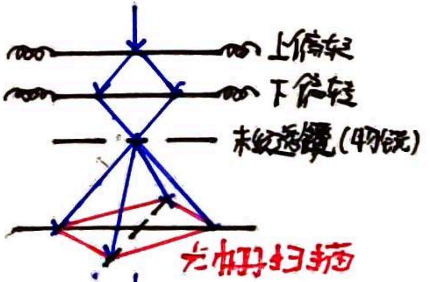
场发射：与传统的方式不同。场发射是指强电场作用下电子从阴极表面释放的现象。

场发射
- 热场发射：热激发的过程。
- 冷场发射：利用电场使表面势垒下降，用量子效应发射电子。

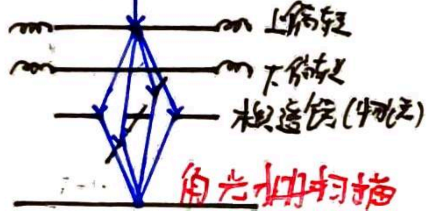
冷场发射仅由尖端的区域发射电子
因此：电子束更细，分辨率更高
} 但稳定性欠佳，且长时间工作能力不足。

扫描线圈（扫描模式切换的核心组件）

使电子束在样品表面进行逐点扫描，实现扫描电子显微镜的成像模式切换，决定扫描速度和放大倍数。



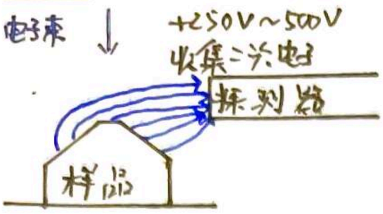
光栅扫描模式：
用于样品表面形貌分析，其在样品表面形成了一个扫描方形区域，相应地成像出该区域形貌。



角光栅扫描模式：
用于电子通道花样分析，特点在于只经上偏转未经下偏转，目的在于，电子束在上偏转过程角度越大，到样品表面后摆动越大。

物门

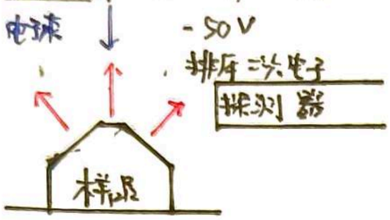
二次电子探测器



二次电子的能量微弱，只需一定的正偏压，即可改变二次电子的运动轨迹。

没有阴影效应：二次电子探测器对二次电子的收集是对样品全表面，即使背对探测器也能收集到信号

背散射电子探测器



背散射电子的能量很强，不会被一定的负偏压所影响，而二次电子会因为这个负偏而转向，不再进入探测器，从而减少干扰。

通过两个方向上的二次电子收集，即可一定的克服阴影效应。

特征X射线收集器（分光谱仪→波长探测器 / 能谱仪→能量探测器）

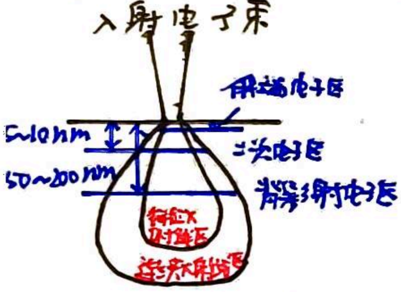
收集样品的特征X射线信息，进行微区元素分析。

扫描电子显微镜的主要性能

扫描电子显微镜检测的信号有二次电子（图像分析），背散射电子（基础元素分析）

分辨率

信号本身的空间分辨率



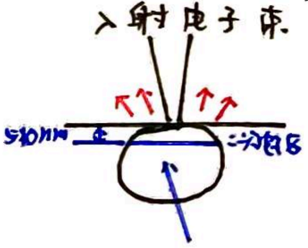
二次电子分辨率大于背散射电子分辨率

俄歇电子和二次电子因为其本身能量较低以及平均自由程很短，只能在样品的浅层表面内逸出。

这两种电子的分辨率就相当于束斑的直径，束斑的直径越小，分辨率越高。

背散射电子的激发范围很大，向横向扩展的范围大，这个扩大后的范围就是背散射电子的分辨率。

二次电子分辨率的注意点



重元素的斑束扩大

二次电子的斑束在重元素中会发生扩大，分辨率会发生下降，此时，在重元素样品中二次电子图像与背散射电子图像的分辨差距会变小。

束斑半径也不是越小越好，当束斑半径小到一定程度之后，由于二次电子能量太低，反而会降低分辨率。

放大倍数

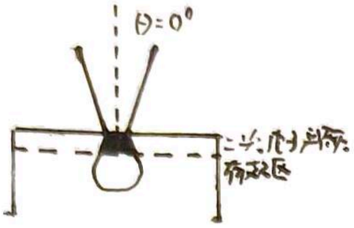
当入射电子束做光栅扫描时，若电子束在样品表面扫描的振幅为 A_s，相应地在荧光屏上阴极射线同步扫描的振幅为 A_c，放大倍数M定义为：

$$M = \frac{A_c}{A_s}$$

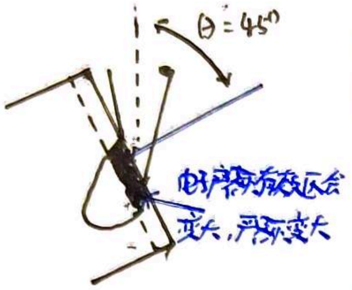
物门

二次电子的表面衬度原理

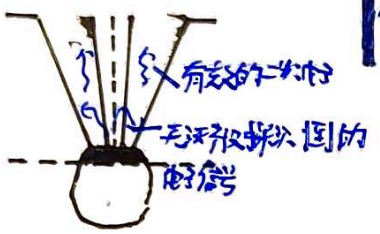
二次电子信号对表面形貌的变化极其敏感，景深很大，立体感很强，并且图像的分辨极高.



平面上二次电子的产额较少，亮度较低.



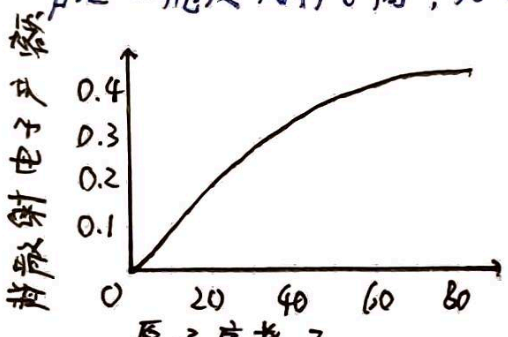
凸出的尖锐尖棱、小粒子以及比较陡的斜面处的二次电子产额较多，亮度较大.



在深的凹槽底部虽然也能产生较多的二次电子，不过这些二次电子不易被检测器接收到，因此也较暗.

背散射电子的原子序数衬度原理

背散射电子信号对材料表面原子的原子序数极其敏感. 样品上原子序数高的区域亮度同样也高，原子序数低的区域亮度同样也低.

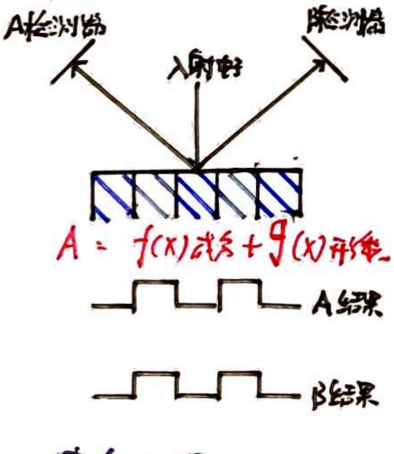


背散射电子的产额与原子序数Z正相关，因此轻元素区较亮，重元素区较暗.

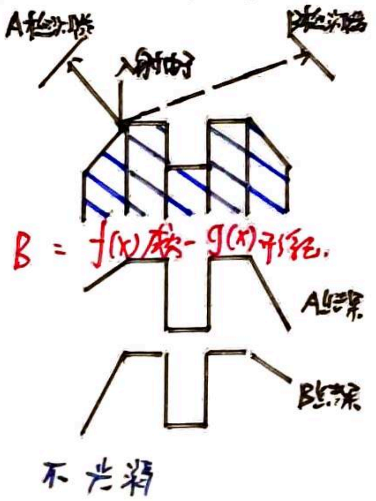
[✓] 当所有的表面处于同一水平高度，可有效避免形貌衬度误差（干扰）.

用背散射电子进行成分分析时，为了避免形貌衬度对原子序数的干扰，被分析试样只要抛光而不必腐蚀

☑ 利用一对半导体硅检测器解决阴影效应与形貌衬度问题



完全光滑



不光滑

此时，A + B 将得到成分像；
A − B 将得到形貌像；

因此，利用两个半导体硅传感器就可以得到成分像与形貌像的信号以及结果.

不过，背散射电子的分辨率是有限的.

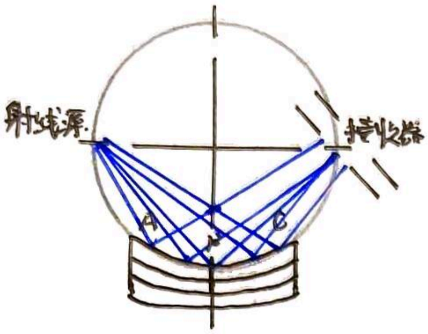
物几

电子探针仪的结构与原理

分光谱仪（WDS）

分光晶体

分光晶体可使样品作用体积内不同波长的X射线分散并展示出来，并且由不同分光晶体的晶面间距d不同，使得不同分光晶体的适用分光波长范围不同.



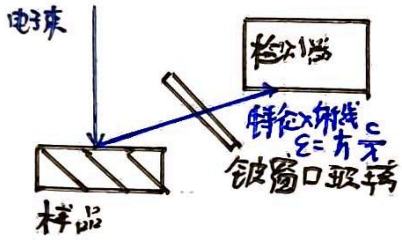
利用约翰聚焦法，可以将射线聚焦到接收器位置，从而可以提升对某一波长射线的检测精度与对射线的利用率.

由于要求入射的特征X射线完全从相同的位置上发出，所以，样品表面必须完全光滑.

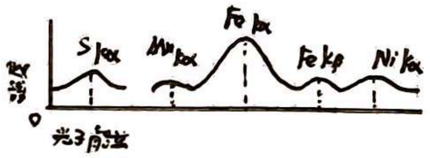
分光谱仪的优点

分光谱仪的分辨率高，并且元素分析范围可以含盖整个元素周期表，此外分光谱仪较适用于含碳（轻元素）的分析.

能量谱仪（EDS）



各种元素都有自己的X特征波长，不同的特征波长反映了能量跃迁过程中释放出的特征能量ΔE，因此可以分析特征X射线能量



能谱仪的能量分辨率有限，轻元素难以分别.

能量谱仪的优缺点

优点：①效率高，可以在同一时间对分析点内所有特征X射线的能量进行测定和计数；
②稳定性和可重复性很高，没有机械传动部分；
③适合用于表面粗糙的样品，并且也不需聚焦.

缺点：①能谱仪的分辨率比波谱仪低，能谱仪给出的波峰比较宽，易重叠.
②铍窗口玻璃限制了轻元素X射线的测量，即使是原子序数大于5分析精度也很低.
③能谱仪的检测器必须保持低温.

电子探针仪的点分析、线分析与面分析

点分析

将电子束固定在需要分析的微区上，由于微区的光束半径很小可以近似为一点即可实现点分析.［用波谱仪分析时可改变分光晶体和探测器位置，即可得到分析点的X射线］.

线分析

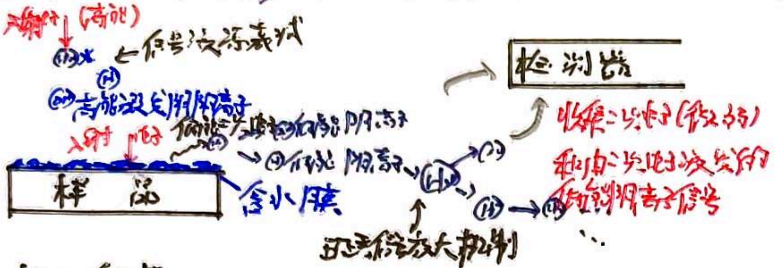
将波谱仪设定到所需分析的特征X射线波长参数上（或设定能谱仪提取的能量值集），使电子束沿设定的直线轨迹做微区扫描。

面分析

电子束在样品表面做光栅扫描时，把X射线谱仪固定在某一特征X射线的信号上，此时就可以同步得到该元素的面分布图像。

环境扫描电子显微镜

环境扫描电子显微镜的特点在于引入了多级真空系统和含气体条件下的信号收集。允许含水、含油及受污染样品的直接观察。也允许低真空下原位试验的同步观察，并提供控湿控温环境。



> i 不导电样品会发生充电效应，在环境扫描电镜，要使样品中电子，空穴引发的正电中和。

核心优势

允许含水含油或受污染样品，无须干燥和喷金操作即可观察，避免了破坏原始样品的原始表面结构。

允许进行原位试验与原位反应，直观察反应过程的变化机理。

核心元件

压差光阑：压差光阑的孔极小，仅允许电子通而阻大空气分子的通过，从实现多级真空系统，防止空气分子进入电子发射装置。

低真空检测器

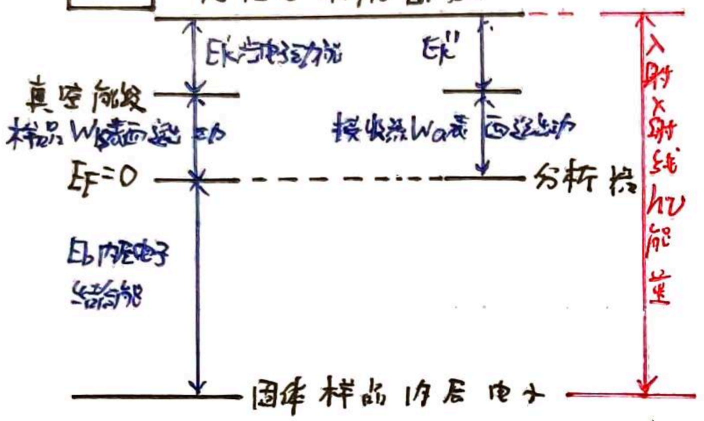
X射线光电子能谱分析（XPS）

光电子与光电效应

用单色X射线照射样品，具有一定波长与能量的入射光子同样品本发生相互作用。当光子诱发材料原子发生电离，便产生了光电子，这些光电子运动到材料表面层，克服表面逸出功，就产生了X光致光电子激发。即光电效应的三步

用光电子能量分析光电子能量（光电子的动能）就是光电子能谱。光电子仅产生于发生光电效应的表面浅层。光电子动能可以确定表面的元素组成以及该元素所处的化学态。

光电子动能函数



对于内层光电子来说，其动能E_k携带元素本身与化学态信息。

同一种元素原子，不同能级上的E_b是不同的，从而表现不同的峰。其中，最易分析且最强（为分析中最强的）即主峰。

$$E_k = h\nu - E_b\text{内层电子结合能} - W_a\text{接收器表面逸出功}$$

单色与谱峰重叠现象

阳极靶除了产生主X射线$K\alpha$外，还产生其他能量的伴线如$K\beta$，这些伴线也会产生X射线的光电子峰，干扰主X射线$K\alpha$光电子能谱峰的测量。

物门